

EP339340

**Title:**  
**EP0339340**

**Abstract:**

**The invention relates to new polythiophenes containing structural units of the formula (I) in which A denotes an optionally substituted C1-C4-alkylene radical, their preparation by oxidative polymerization of the corresponding thiophenes and the use of the polythiophenes for imparting antistatic properties on substrates which only conduct electrical current poorly or not at all, in particular on plastic mouldings, and as electrode material for rechargeable batteries.**



(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89106236.6

(51) Int. Cl.4: C08G 61/12, H01M 4/60,  
C08J 7/04

(22) Anmeldetag: 08.04.89

(30) Priorität: 22.04.88 DE 3813589  
23.12.88 DE 3843412

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.11.89 Patentblatt 89/44

(64) Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB IT

(71) Anmelder: BAYER AG

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Jonas, Friedrich, Dr.

Krugenofen 15

D-5100 Aachen(DE)

Erfinder: Heywang, Gerhard, Dr.

Nittumer Weg 4

D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

Erfinder: Schmidtberg, Werner

Am Thelenhof 35

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: Heinze, Jürgen, Prof. Dr.

Runzstrasse 15

D-7800 Freiburg(DE)

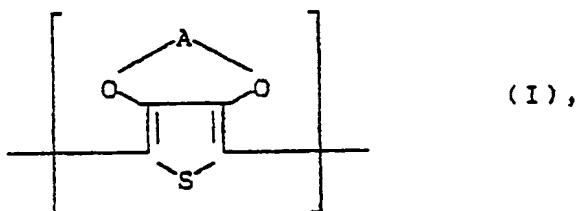
Erfinder: Dietrich, Michael

Carl-Kistner-Strasse 21

D-7800 Freiburg(DE)

(54) Neue Polythiophene, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

(57) Die Erfindung betrifft neue Polythiophene, enthaltend Struktureinheiten der Formel



EP 0 339 340 A2

in der

A einen gegebenenfalls substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-Rest bedeutet,  
ihre Herstellung durch oxidative Polymerisation der entsprechenden Thiophene und der Verwendung der  
Polythiophene zur antistatischen Ausrüstung von den elektrischen Strom nicht oder nur schlecht leitenden  
Substraten, insbesondere von Kunststoff-Formteilen und als Elektrodenmaterial für wiederaufladbare Batterien.

## Neue Polythiophene, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft neue Polythiophene mit hoher elektrischer Leitfähigkeit, ihre Herstellung durch oxidative Polymerisation der entsprechenden Thiophene und die Verwendung der Polythiophene zur antistatischen Ausrüstung von den elektrischen Strom nicht oder nur schlecht leitenden Substraten, insbesondere von Kunststoff-Formteilen und als Elektrodenmaterial für wiederaufladbare Batterien.

5 Polythiophene, ihre Herstellung durch elektrochemische oder chemische Oxidation der entsprechenden Thiophene und die Verwendung der Polythiophene zur antistatischen Ausrüstung von den elektrischen Strom nicht oder nur schlecht leitenden Substraten sind bekannt; siehe z.B.:

10 (a) EP-A-O 206 133:

Aus dieser ist ein Verfahren zum Aufbringen von Schichten aus mit Hilfe von Oxidationsmitteln erzeugten leitfähigen, polymeren, heterocyclischen Verbindungen auf den elektrischen Strom nicht oder schlecht leitende Substrate bekannt. Beschrieben wird jedoch nur die antistatische Ausrüstung der Substrate 15 mittels durch oxidative Polymerisation von Pyrrol auf den Substraten erzeugtem Polypyrrol;

(b) EP-A-O 253 594:

20 In dieser Veröffentlichung sind spezielle in 3-und/oder 4-Stellung durch (substituierte) Alkyl-und/oder Alkoxy-Gruppen substituierte Thiophene und die aus ihnen durch chemische oder elektrochemische Oxidation erhaltenen elektrisch leitfähigen Polymere beschrieben. Die durch chemische Oxidation erhaltenen Polythiophene weisen gemäß den in der Veröffentlichung angegebenen Daten nur eine schlechte Leitfähigkeit auf;

25

(c) US-PS-4 521 589:

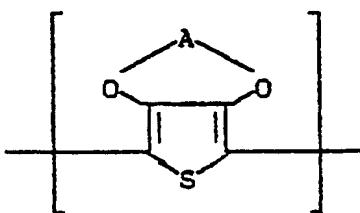
Diese Veröffentlichung beschreibt die Herstellung von polymeren 3-Alkyl-thiophenen durch Umsetzung 30 von 3-Alkyl-2,5-dihalogen-thiophenen mit Magnesium in Gegenwart von Nickelverbindungen in inerten organischen Lösungsmitteln. Die elektrische Leitfähigkeit der auf diese Weise erhaltenen undotierten Polythiophene wird mit  $9 \times 10^{-14}$  S/cm angegeben;

35 (d) EP-A-O 203 438 und EP-A-O 257 573:

Beide Veröffentlichungen betreffen die Herstellung von in organischen Lösungsmitteln löslichen substituierten leitfähigen Polythiophenen und die Verwendung der Lösungen dieser löslichen Polythiophene zur antistatischen Ausrüstung den elektrischen Strom nicht oder nur schlecht leitender Substrate. Die Herstellung der löslichen substituierten leitfähigen Polythiophene bzw. deren Lösungen erfolgt durch elektrochemische Oxidation der entsprechenden substituierten Thiophene (EP-A 257573) oder durch Umsetzung der entsprechenden 2,5-Dihalogenthiophene mit Magnesium in Gegenwart von Nickel-Katalysatoren (EP-A 203438); das letztgenannte Verfahren ist in technischem Maßstab praktisch nicht durchführbar und die durch elektrochemische Oxydation erhaltenen Polythiophene weisen nur eine niedrige Leitfähigkeit auf.

45 Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich ein spezieller Typ 3,4-disubstituierter Polythiophene besonders für die antistatische Ausrüstung von den elektrischen Strom nicht oder schlecht leitender Substrate eignet, weil er eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist und weil er außerdem auf besonders einfache Weise durch chemische Oxidation der ihm zugrunde liegenden, 3,4-disubstituierten Thiophene mit üblichen Oxidationsmitteln unmittelbar auf den antistatisch auszurüstenden Substraten herstellbar ist. Es 50 wurde nämlich gefunden, daß sich durch die Wahl des Oxidationsmittels die Polymerisationsgeschwindigkeiten der speziellen Thiophene variieren und dabei so einstellen lassen, daß Oxidationsmittel und substituierte Thiophene nicht mehr getrennt auf das antistatisch auszurüstende Substrat aufgebracht werden müssen, wie dies bislang bei der Antistatikausrüstung mit Polypyrrol erforderlich ist, sondern daß substituierte Thiophene und Oxidationsmittel zusammen in einer Lösung oder Druckpaste vereinigt auf die auszurüstenden Substrate aufgebracht werden können.

5



(I),

10

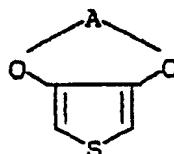
enthalten, in der  
A einen gegebenenfalls substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-Rest, vorzugsweise einen gegebenenfalls durch Alkyl-  
15 gruppen substituierten Methylen-, einen gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl- oder Phenylgruppen substitu-  
ierten Ethylen-1,2-Rest oder einen Cyclohexylen-1,2-Rest bedeutet.

Die Polythiophene sind vorzugsweise aus den Struktureinheiten der Formel (I) aufgebaut.

Als Vertreter der gegebenenfalls substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenreste seien vorzugsweise die Alkylen-1,2-  
Reste genannt, die sich von den 1,2-Dibrom-alkanen ableiten, wie sie beim Bromieren von  $\alpha$ -Olefinen, wie  
20 Ethen, Propen-1, Hexen-1, Octen-1, Decen-1, Dodecen-1 und Styrol erhältlich sind; außerdem seien  
genannt der Cyclohexylen-1,2-, Butylen-2,3-, 2,3-Dimethylen-butylen- 2,3- und Pentylen-2,3-Rest. Bevorzug-  
te Reste sind der Methylen-, Ethylen-1,2- und Propylen-1,2-Rest.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Polythiophene; das Verfahren ist  
dadurch gekennzeichnet, daß man 3,4-disubstituierte Thiophene der Formel

25



(II),

30

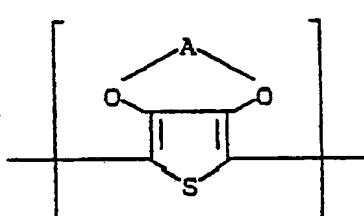
in der  
A die unter Formel (I) angegebene Bedeutung hat,  
mit für die oxidative Polymerisation von Pyrrol geeigneten Oxidationsmitteln oder elektrochemisch in einem  
35 unter den angewandten Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmittel polymerisiert.

Die oxydative Polymerisation auf chemischem Wege ist in sofern überraschend, weil in der EP-A O 206  
133 Pyrrol und Thiophen als in gleicher Weise oxydierbare Monomere beschrieben werden, es sich aber  
gezeigt hat, daß Thiophen durch für die oxydative Polymerisation von Pyrrol geeignete Oxydationsmittel,  
z.B. FeCl<sub>3</sub>, nicht polymerisierbar ist.

40 Die erfindungsgemäßen, aus den Struktureinheiten der Formel (I) aufgebauten Polythiophene eignen  
sich ausgezeichnet zur antistatischen Ausrüstung von den elektrischen Strom nicht oder nur schlecht  
leitenden Substraten. Die erfindungsgemäßen Polythiophene werden vorzugsweise unmittelbar auf den  
antistatisch auszurüstenden Substraten nach dem vorstehend angegebenen Herstellungsverfahren erzeugt.

45 Die Erfindung betrifft daher weiterhin ein Verfahren zur antistatischen Ausrüstung von den elektrischen  
Strom nicht oder nur schlecht leitenden Substraten, insbesondere von Kunststoff-Formteilen, durch Aufbrin-  
gen einer Schicht aus elektrisch-leitfähigen organischen Polymeren auf die Oberfläche der Substrate; das  
Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf der Oberfläche der Substrate durch oxydative  
Polymerisation eine Schicht aus Polythiophenen erzeugt, die aus Struktureinheiten der Formel

50



(I),

55

aufgebaut sind, in der

A einen gegebenenfalls substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-Rest, vorzugsweise einen gegebenenfalls durch Alkylgruppen substituierten Methylen-, einen gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl- oder Phenylgruppen substituierten Ethylen-1,2-Rest oder einen Cyclohexylen-1,2-Rest bedeutet.

5 Die für die Herstellung erforderlichen 3,4-disubstituierten Thiophene der Formel (II) sind zum Teil bekannt und/oder nach im Prinzip bekannten Verfahren durch Umsetzung der Alkalalisalze der 3,4-Dihydroxythiophen-2,5-dicarbonsäureester mit den entsprechenden Alkylen-vic-dihalogeniden und nachfolgende Decarboxylierung der freien 3,4-(Alkylen-vic-dioxy)-thiophen-2,5-dicarbonsäuren erhältlich (siehe z.B. Tetrahedron 1967 Vol. 23, 2437-2441 und J. Am. Chem. Soc. 67 (1945) 2217-2218).

10 Die oxidative Polymerisation der 3,4-disubstituierten Thiophene der Formel (II) durch chemische Oxydation wird je nach verwendetem Oxydationsmittel und gewünschter Reaktionszeit im allgemeinen bei Temperaturen von -10 bis +250 °C, bevorzugt bei Temperaturen von 0 bis 200 °C, vorgenommen.

Als unter den Reaktionsbedingungen inerte organische Lösungsmittel seien vor allem genannt: aliphatische Alkohole wie Methanol, Ethanol und Propanol; aliphatische Ketone wie Aceton und Methylethylketon; 15 aliphatische Carbonsäureester wie Essigsäureethylester und Essigsäurebutylester; aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol und Xylol; aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Heptan und Cyclohexan; Chlorkohlenwasserstoffe wie Dichlormethan und Dichlorethan; aliphatische Nitrile wie Acetonitril; aliphatische Sulfoxide und Sulfone wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan; aliphatische Carbonsäureamid wie Methylacetamid und Dimethylformamid; aliphatische und araliphatische Ether wie Diethylether und Anisol. Weiterhin kann 20 auch Wasser oder Gemische aus Wasser mit den vorgenannten organischen Lösungsmitteln als Lösungsmittel verwendet werden.

Als Oxydationsmittel werden die für die oxidative Polymerisation von Pyrrol geeigneten Oxydationsmittel verwendet werden; diese sind beispielsweise in J. Am. Chem. Soc. 85, 454 (1963) beschrieben. Bevorzugt sind aus praktischen Gründen preiswerte und leicht handhabbare Oxydationsmittel wie Eisen-III-Salze wie 25 FeCl<sub>3</sub>, Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und die Eisen-III-Salze organischer Säuren und organische Reste aufweisender anorganischer Säuren, ferner H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Alkali- und Ammoniumpersulfate, Alkaliperborate und Kaliumpermanganat.

Die oxydative Polymerisation der Thiophene der Formel II erfordert theoretisch je Mol Thiophen 2,25 Äquivalente Oxydationsmittel (siehe z.B. J. Polym. Sc. Part A, Polymer Chemistry Vol. 26, S. 1287 (1988)). 30 Praktisch wird das Oxydationsmittel jedoch in einem gewissen Überschuß, z.B. einem Überschuß von 0,1 bis 2 Äquivalenten je Mol Thiophen angewendet.

Die Verwendung der Persulfate und der Eisen-III-salze organischer Säuren und der organische Reste aufweisenden anorganischen Säuren hat die großen anwendungstechnischen Vorteile, daß sie nicht korrosiv wirken und vor allem, daß mit ihnen die Oxidation der 3,4-disubstituierten Thiophene der Formel (II) so 35 langsam verläuft, daß man Thiophene und Oxydationsmittel zusammen aus einer Lösung bzw. einer Druckpaste auf das antistatisch auszurüstende Substrat aufbringen kann. Nach dem Aufbringen der Lösung bzw. der Paste läßt sich die Oxidation durch Erwärmen des beschichteten Substrats beschleunigen.

Mit den anderen vorstehend genannten Oxydationsmitteln wie FeCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Perboraten, verläuft die oxidative Polymerisation so schnell, so daß ein getrenntes Aufbringen von Oxydationsmittel und Thiophen 40 auf das auszurüstende Substrat erforderlich, ein Erwärmen dagegen nicht mehr nötig ist.

Als Eisen-III-Salze organische Reste aufweisender anorganischer Säuren seien beispielsweise die Eisen-III-Salze der Schwefelsäurehalbester von C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanolen, z.B. das Fe-III-Salz des Laurylsulfates genannt.

Als Eisen-III-Salze organischer Säuren seien beispielsweise genannt: die Fe-III-Salze von C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-45 Alkylsulfonsäuren, wie der Methan- und der Dodecansulfonsäure; aliphatischen C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Carbonsäuren wie der 2-Ethylhexylcarbonsäure; aliphatischen Perfluorcarbonsäuren, wie der Trifluoressigsäure und der Perfluoroctansäure; aliphatischen Dicarbonsäuren, wie der Oxalsäure und vor allem von aromatischen, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppen substituierten Sulfonsäuren wie der Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure und der Dodecylbenzolsulfonsäure.

50 Es können auch Gemische dieser vorgenannten Fe-III-Salze organischer Säuren eingesetzt werden. Bei getrennter Aufbringung von Thiophen und Oxydationsmittel kann das antistatisch auszurüstende Substrat zunächst mit der Lösung des Thiophens und anschließend mit der Lösung des Oxydationsmittels oder zunächst mit der Lösung des Oxydationsmittels und anschließend mit der Lösung des Thiophens behandelt werden. Bei gemeinsamer Aufbringung von Thiophen und Oxydationsmittel wird das auszurüsten-55 de Substrat nur mit einer Thiophen und Oxydationsmittel enthaltenden Lösung beschichtet. Da beim gemeinsamen Aufbringen ein Teil des Thiophens verdunstet, versetzt man die Lösungen mit einer dem zu erwartenden Thiophen-Verlust entsprechend geringeren Oxydationsmittel-Menge.

Die Lösungen können außerdem in organischen Lösungsmitteln lösliche organische Bindemittel enthal-

ten, wie Polyvinylacetat, Polycarbonat, Polyvinylbutyrat, Polyacrylsäureester, Polymethacrylsäureester, Polystyrol, Polyacrylonitril, Polyvinylchlorid, Polybutadien, Polyisopren, Polyether, Polyester, Silicone und in organischen Lösungsmitteln lösliche Pyrrol/Acrylicsäureester-, Vinylacetat/Acrylicsäureester- und Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate. Auch in Wasser lösliche Bindemittel wie Polyvinylalkohole sind als Verdikungsmittel verwendbar.

Die auf die auszurüstenden Substrate aufzubringenden Lösungen enthalten vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% des Thiophenderivats der Formel (II) und 0 bis 30 Gew.-% Bindemittel, beide Gewichtsprozente bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung.

Die Lösungen werden nach bekannten Verfahren, z.B. durch Aufsprühen, Aufrakeln, Bestreichen oder Bedrucken auf die Substrate aufgebracht.

Als Substrate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren antistatisch bzw. elektrisch-leitfähig ausgerüstet werden, seien vor allem Formkörper aus organischen Kunststoffen, insbesondere Folien aus Polycarbonaten, Polyamiden, Polyethylenen, Polypropylenen, Polyvinylchlorid und Polyestern genannt, aber auch anorganische Werkstoffe, z.B. Keramiken wie Aluminiumoxid, Siliciumdioxid und Glas sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren antistatisch ausrüstbar.

Die Schichtdicke der aufgebrachten Beschichtung nach dem Trocknen beträgt in Abhängigkeit von der gewünschten Leitfähigkeit und der gewünschten Transparenz der Beschichtung im allgemeinen 0,1 bis 100 µm.

Das Entfernen der Lösungsmittel nach dem Aufbringen der Lösungen kann durch einfaches Abdampfen bei Raumtemperatur erfolgen. Zur Erzielung höherer Verarbeitungsgeschwindigkeiten ist es jedoch vorteilhafter, die Lösungsmittel bei erhöhten Temperaturen, z.B. bei Temperaturen von 20 bis zu 250 °C, bevorzugt 40 bis zu 200 °C, zu entfernen. Das Entfernen der Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur ist auch deshalb vorteilhafter, weil gefunden wurde, daß sich die elektrische Leitfähigkeit der antistatischen Beschichtung durch eine thermische Nachbehandlung der Beschichtungen bei Temperaturen von 50 bis 250 °C, vorzugsweise von 100 bis 200 °C, wesentlich, nämlich um bis zu einer Zehnerpotenz, erhöhen läßt. Die thermische Nachbehandlung kann unmittelbar mit dem Entfernen des Lösungsmittels verbunden oder aber auch in zeitlichem Abstand von der Fertigstellung der Antistatik-Beschichtung vorgenommen werden.

Die Dauer der Wärmebehandlung beträgt in Abhängigkeit von Form und Material des beschichteten Kunststoff-Formteils und Art des für die Beschichtung verwendeten Polymers 5 Sekunden bis 5 Minuten.

Die Wärmebehandlung kann z.B. in der Weise ausgeführt werden, daß man das beschichtete Kunststoff-Formteil mit einer solchen Geschwindigkeit durch eine auf der gewünschten Temperatur befindliche Wärmekammer bewegt, so daß die gewünschte Verweilzeit bei der gewählten Temperatur erreicht wird, oder mit einer auf der gewünschten Temperatur befindlichen Heizplatte für die gewünschte Verweilzeit in Kontakt bringt.

Bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens für die antistatische Ausrüstung von Kunststoff-Folien besteht eine technisch besonders interessante Ausführungsform darin, die Wärmebehandlung der beschichteten Folien mit einer mechanischen Verformung der Folien zu verbinden. Eine solche gleichzeitige Wärmebehandlung und mechanische Verformung findet bei der Herstellung von Kunststoff-Formteilen aus Kunststoff-Folien durch Tiefziehen der Folien statt.

Nach dem Entfernen der Lösungsmittel (Trocknen) und vor der thermischen Nachbehandlung kann es vorteilhaft sein, das überschüssige Oxidationsmittel aus der Beschichtung mit Wasser auszuwaschen.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens zur antistatischen Ausrüstung lassen sich auf einfache Weise haftfeste und mechanisch widerstandsfähige Beschichtungen mit Oberflächenwiderständen bis zu 1 Ω erhalten.

Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zu antistatischen Ausrüstung von Kunststoff-Formteilen, insbesondere von Kunststoff-Folien, besteht bei getrenntem Aufbringen von Thiophen und Oxidationsmittel darin, das antistatisch auszurüstende Kunststoff-Formteil zunächst mit einer Lösung des Oxidationsmittels in einem organischen Lösungsmittel, die ein in Wasser unlösliches bzw. nur schwer lösliches organisches Bindemittel enthält, zu beschichten, das organische Lösungsmittel aus dieser Beschichtung zu entfernen, das mit dem Oxidationsmittel beschichtete Kunststoff-Formteil mit einer Lösung des Thiophens in einem solchen organischen Lösungsmittel zu behandeln, das weder das antistatisch auszurüstende Kunststoff-Material löst noch das auf die Kunststoff-Oberfläche aufgebrachte Bindemittel und das Oxidationsmittel; auch nach dieser Behandlung wieder das organische Lösungsmittel aus der auf das Formteil aufgebrachten Schicht zu entfernen und die so erhaltene Beschichtung abschließend durch Waschen mit Wasser von nicht polymer gebundenen anorganischen Verbindung, z.B. unverbrauchtem Oxidationsmittel, zu befreien.

Beim gemeinsamen Aufbringen von Thiophen und Oxidationsmittel wird die nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Beschichtung vor allem dann mit Wasser ausgewaschen, wenn als Oxidationsmit-

tel Eisen-III-Salze verwendet wurden und diese Eisen-Salze in der Beschichtung bei der weiteren Verwendung der antistatisch ausgerüsteten Kunststoff-Formteile stören; dies ist z.B. bei der Verwendung von antistatisch ausgerüsteten Folien für die Verpackung elektronischer Bauteile der Fall.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung antistatisch ausgerüsteter

5 Kunststoff-Folien z.B. aus Polyester, Polycarbonaten und Polyamiden. Diese erfindungsgemäß antistatisch ausgerüsteten Kunststoff-Folien eignen sich wegen ihrer Transparenz und dauerhaften, auch unter mechanischer und thermischer Belastung beständigen antistatischen Eigenschaften, zur Herstellung von transparenten Verpackungssteilen durch Tiefziehen. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich ferner zur Herstellung von bedruckten Leiterplatten für die Elektronikindustrie. Zur Herstellung werden Kunststoffplatten mit die 10 erfindungsgemäß zu verwendenden Thiophenderivate der Formel (II) und die entsprechenden Oxydationsmittel enthaltenden, gegebenenfalls verdickten Lösungen bedruckt.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der neuen Polythiophene der Formel I als Elektrodenmaterial für wiederaufladbare Batterien.

Der Einsatz von Polythiophenen in wiederaufladbaren Batterien ist an sich bekannt (siehe z.B. ACTUAL.

15 CHIM. 10 (1985) 15 bis 23; J. APPL. ELEKTROCHEM. 17 (1987) 607 bis 612). In der zweitgenannten Druckschrift wird jedoch auf die geringe Stabilität der Polythiophene und in SYNTH. METALS 18 (1987) 625 bis 630 darauf hingewiesen, daß die Polythiophene beim Einsatz als Elektrodenmaterial für wiederaufladbare Batterien bezüglich ihrer Stabilität Polypyrrol deutlich unterlegen sind.

Überraschenderweise wurde jedoch gefunden, daß die neuen Poly-3,4-disubstituierten Thiophene nicht 20 nur den bekannten Polythiophenen sondern sogar auch Polypyrrol in ihrer Stabilität eindeutig überlegen sind und sich deshalb sehr gut zum Einsatz als Elektrodenmaterial für wiederaufladbare Batterien eignen. Es wurde gefunden, daß die neuen Polythiophene eine geringere Selbstentladungsrate aufweisen und sich häufiger auf- und entladen (= besser cyclisieren) lassen als Polypyrrol. Die erhöhte Stabilität macht es 25 sogar möglich, die neuen Polythiophene in wasserhaltigen Elektrolytsystemen, z.B. auch in Alkali-Batterien, einzusetzen.

Die elektrochemische oxidative Polymerisation der 3,4-disubstituierte Thiophene der Formel (II) kann bei Temperaturen von -78 °C bis zum Siedepunkt des eingesetzten Lösungsmittels vorgenommen werden. Bevorzugt wird bei Temperaturen von -20 °C bis 60 °C elektrolysiert.

Die Reaktionszeiten betragen in Abhängigkeit von dem verwendeten Monomer, dem verwendeten 30 Elektrolyten, der gewählten Elektrolysetemperatur und der angewendeten Stromdichte 0,5 bis 24 Stunden. Sofern die Thiophene der Formel (II) flüssig sind, kann die Elektropolymerisation in An- oder Abwesenheit von unter den Elektrolysebedingungen inerten Lösungsmitteln vorgenommen werden; die Elektropolymerisation von festen Thiophenen der Formel (II) wird in Gegenwart von unter den Elektrolysebedingungen 35 inerten Lösungsmitteln durchgeführt. In bestimmten Fällen kann es vorteilhaft sein, Lösungsmittelgemische einzusetzen und/oder den Lösungsmitteln Lösungsvermittler (Detergentien) zuzusetzen.

Als unter den Elektrolysebedingungen inerte Lösungsmittel seien beispielsweise genannt: Wasser; Alkohole wie Methanol und Ethanol; Ketone wie Acetophenon; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Fluorkohlenwasserstoffe; Ester wie Ethylacetat und Butylacetat; aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol; aliphatische Kohlenwasserstoffe wie 40 Pentan, Hexan, Heptan und Cyclohexan; Nitrile wie Acetonitril und Benzonitril; Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid; Sulfone wie Dimethylsulfon, Phenylmethylsulfon und Sulfolan; flüssige aliphatische Amide wie Methylacetamid, Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon, Caprolactam, N-Methylcaprolactam; aliphatische und gemischt aliphatisch-aromatische Ether wie Diethylether und Anisol; flüssige Harnstoffe wie Tetramethylharnstoff oder N-N-Dimethyl-imidazolidinon.

45 Für die Elektropolymerisation werden die 3,4-disubstituierten Thiophene der Formel (II) bzw. deren Lösungen mit Elektrolytzusätzen versetzt. Als Elektrolytzusätze werden vorzugsweise freie Säuren oder übliche Leitsalze verwendet, die eine gewisse Löslichkeit in den verwendeten Lösungsmitteln aufweisen. Als Elektrolytzusätze haben sich z.B. bewährt: freie Säuren wie p-Toluolsulfinsäure, Methansulfinsäure, ferner Salze mit Alkylsulfonat-, Arylsulfonat-, Tetrafluoroborat-, Hexafluorophosphat-, Perchlorat-, 50 Hexafluoroantimonat-, Hexafluoroarsenat- und Hexachloroantimonat-Anionen und Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls alkylierten Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium- und Oxonium-Kationen.

Die Elektrolytzusätze werden in einer solchen Menge angewendet, daß bei der Elektrolyse ein Strom von mindestens 0,1 mA fließt.

Die Konzentrationen der monomeren Thiophene können zwischen 0,01 und 100 Gew.-% (bei flüssigem 55 Thiophen) liegen; bevorzugt betragen die Konzentrationen 0,1 bis 5 Gew.-%. Die Konzentration der Monomere in den Elektrolyselösungen ist von Einfluß auf die Morphologie des sich abscheidenden Polythiophens; bei niedrigen Konzentrationen, z.B. von 1 g bis 3 g/l Elektrolyselösung, werden dünne Polymerfilme mit großer Oberfläche gebildet, bei höheren Konzentrationen werden dicke kompakte Poly-

thiophenfilme erhalten. Für den Einsatz in Batterien haben sich Polythiophenfilme mit großer Oberfläche besonders bewährt.

Die Elektropolymerisation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Als Elektrodenmaterial haben sich die bekannten Materialien wie Edelmetalle und Stahl, z.B. in Form von Platin-5 Blechen, Stahlblechen, Edelmetall-oder Stahl-Netzen, rußgefüllte Polymere, metallbedampfte Isolatorschichten, Kohlefilze usw. bewährt. Einen besonderen Vorteil können Elektroden bieten, die mit einem quellbaren Polymerfilm, z.B. einem Polyvinylchloridfilm, überzogen sind; diese quellbaren Polymerfilmunterlagen verleihen den in ihnen abgeschiedenen Polythiophenfilmen besonders günstige mechanische Eigenschaften.

10 Die Stromdichten für die Elektropolymerisation können in weiten Grenzen schwanken; üblicherweise wird mit Stromdichten von 0,0001 bis 100, vorzugsweise 0,01 bis 40 mA/cm<sup>2</sup> gearbeitet. Bei diesen Stromdichten stellen sich Spannungen von etwa 0,1 bis 50 V ein.

15 Die Thiophene der Formel (II) können auch mit anderen polymerisierbaren Heterocyclen, z.B. mit Pyrrol, copolymerisiert werden. Es wurde gefunden, daß sich die mechanischen Eigenschaften der Polythiophen-Filme verbessern lassen, ohne ihre vorteilhaften elektrischen Eigenschaften zu beeinträchtigen, wenn man die Alkylen-dioxythiophene der Formel (II) mit 1 bis 60 Gew.-% Pyrrol, (Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der zu polymerisierenden Monomere) copolymerisiert. Ferner wurde gefunden, daß durch Copolymerisieren von Pyrrol mit kleinen Mengen, etwa 1 bis 20 Gew.-% (Gew.-% bezogen auf das 20 Gesamtgewicht der zu polymerisierenden Monomere) an Alkylen-dioxythiophenen der Formel (II) eine Stabilisierung der elektrischen Eigenschaften von Polypyrrrolfilmen erreicht wird.

25 Für den Einsatz als Elektroden in wiederaufladbaren Batterien können die bei der Elektrolyse erzeugten Polythiophen-Filme auf den Elektroden belassen werden; sie können aber auch abgelöst und auf Metallnetze aufgebracht werden. Darüber hinaus kann man aber auch die Polythiophene unter Zusatz von polymeren Bindemitteln und gegebenenfalls feinteiligen, leitfähigen Materialien wie Leitfähigkeitsrußen, leitfähigem, mit 25 Indium oder Antimon dotiertem Zinnoxid, Metallpulvern oder Metallflakes zu Formteilen verarbeiten und diese Formteile in den Batterien einsetzen.

### Beispiel 1

30 Die Lösung von 8,11 g FeCl<sub>3</sub> in 100 ml Acetonitril wird bei 0 °C unter Röhren mit 2,84 g 3,4-Dioxyethylen-thiophen versetzt. Nach kurzem Nachröhren wird der Niederschlag abgesaugt, mit Acetonitril gewaschen und abschließend getrocknet.

Ausbeute: 1,1 g,

35 elektrische Leitfähigkeit des Pulverpreßlings: 2,3 S/cm (bestimmt nach der Vierpunkt-Methode).  
Beim Versetzen des grünlichblauen klaren Filtrates mit 100 ml Cyclohexan wird noch eine weitere Fraktion Poly-(3,4-dioxyethylen)-thiophen erhalten.

Ausbeute: 1,33 g,

elektrische Leitfähigkeit des Pulverpreßlings: 3,7 × 10<sup>-2</sup> S/cm (bestimmt nach der Vierpunkt-Methode).

40

### Beispiel 2

45 Die Lösung von 1 g 3,4-Ethylendioxy-thiophen und 5 g Eisen-III-p-toluolsulfonat in 45 g eines 1:1-Isopropanol/Aceton-Gemisches wird mit einem Handcoater auf eine Polycarbonat-Folie aufgetragen (Naßfilmdicke: etwa 25 µm entsprechend einer Trockenfilmdicke von etwa 3 µm). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur wird die beschichtete Folie noch 12 Stunden gelagert. Sie weist dann einen Oberflächenwiderstand (R<sub>OB</sub>) von 100 Ω auf.

50 Eine Probe der so erhaltenen Folie wird 10 Minuten auf 180 °C erwärmt. Die Probe weist anschließend nach dem Abkühlen einen Oberflächenwiderstand (R<sub>OB</sub>) von 60 Ω auf.

### Beispiel 3

55 Die Lösung von 1 g 3,4-Ethylendioxy-thiophen, 5 g Eisen-III-p-toluolsulfonat und 5 g Polyvinylacetat in 25 g eines 1:1-Isopropanol/Aceton-Gemisches wird mit einem Handcoater auf eine Polycarbonat-Folie bei Raumtemperatur aufgetragen. Die Folie wird bis zur Gewichtskonstanz bei Raumtemperatur getrocknet.

Die so erhaltene Folie weist einen Oberflächenwiderstand (R<sub>OB</sub>) von 1000 Ω auf.

Eine Probe der Folie wird 10 Sekunden auf 180 °C erhitzt; die Folie weist dann einen Oberflächenwiderstand ( $R_{OB}$ ) von 120 Ω auf. Sowohl die bei Raumtemperatur als auch die bei 180 °C nachbehandelte Folie ist transparent.

5

#### Beispiel 4

Eine Lösung von 1 g 3,4-Ethylendioxy-thiophen, 2 g Eisen-III-p-toluolsulfonat und 5 g Polyvinylacetat in 45 g eines 1:1-Isopropanol/Aceton-Gemisches wird mit einem Handcoater auf eine PVC-Folie aufgetragen (Naßfilmdicke: etwa 25 μm entsprechend Trockenfilmdicke von etwa 3,5 μm). Die Folie wird bis zur Gewichtskonstanz bei Raumtemperatur getrocknet (15 Stunden). Der Oberflächenwiderstand ( $R_{OB}$ ) der Folie beträgt 420 Ω.

Durch Erhitzen der mit der Lösung beschichteten Folie auf 50 °C lässt sich die Trockenzeit auf 1 Stunde verkürzen.

75

#### Beispiel 5

Die Suspension von 0,5 g Polyvinylalkohol, 0,3 g Ammoniumperoxodisulfat und 0,5 g 3,4-Ethylendioxythiophen in 10 ml entsalztem Wasser wird auf eine Polyester-Folie aufgerakelt (Naßfilmdicke: etwa 25 μm entsprechend einer Trockenfilmdicke von etwa 2,5 μm). Zum Entfernen des Wassers wird die eine Hälfte der Folie bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz gelagert (15 Stunden); die andere Hälfte 1 Stunde auf 60 °C erwärmt.

Beide Folienhälften weisen einen Oberflächenwiderstand ( $R_{OB}$ ) von  $8 \times 10^3$  Ω auf.

Diese antistatisch ausgerüstete Folie eignet sich z.B. als Träger für fotografische Filme.

#### Beispiel 6

Eine Lösung aus 0,6 g  $\text{FeCl}_3$ , 1 g Polyvinylacetat und 19 g Aceton wird auf eine Polyamidfolie mit einem Handcoater aufgerakelt (Naßfilmdicke: etwa 25 μm entsprechend einer Trockenfilmdicke von etwa 1-2 μm). Nach dem Entfernen des Lösungsmittel (Trocknen) wird die beschichtete Folie 2 Sekunden in eine 5 %ige Lösung von 3,4-Ethylendioxy-thiophen in einem (1:1)-n-Hexan/Toluol-Gemisch getaucht. Nach dem Trocknen bei Raumtemperatur wird die beschichtete Folie mit fließendem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser praktisch keine  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen mehr enthält.

Es wird eine transparente Folie erhalten; Oberflächenwiderstand ( $R_{OB}$ ) der Folie: etwa  $10^3$  Ω.

#### Beispiel 7

Eine Lösung aus 0,25 g 3,4-Ethylendioxy-thiophen, 1 g Eisen-III-p-toluolsulfonat und 1 g Polyvinylacetat in 18 g eines 2:1-Isopropanol/Aceton-Gemisches wird auf eine Polycarbonat-Folie mit einem Handcoater aufgerakelt (Naßfilmdicke: etwa 25 μm entsprechend einer Trockenfilmdicke von 1 bis 2 μm). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels (Trocknen) bei 60 bis 80 °C wird die beschichtete Folie mit fließendem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser praktisch keine  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen mehr enthält.

Es wird eine transparente Folie erhalten; Oberflächenwiderstand ( $R_{OB}$ ) der Folie: 350 Ω.

Eine Probe der Folie wird 5 Sekunden auf 180 °C erhitzt. Der Oberflächenwiderstand der Folie sinkt durch diese thermische Behandlung auf  $R_{OB}$ : 20 Ω.

50

#### Beispiel 8

Die Lösung von 10 g Polyvinylacetat und 20 g Eisen-III-tosylat in 100 g Isopropanol und 50 g Aceton wird mit einem Handcoater auf eine Polycarbonatfolie (Dicke: 200 μm) aufgerakelt. Die Folie wird bis zur Gewichtskonstanz bei Raumtemperatur getrocknet. Die Trockenfilmdicke der Beschichtung beträgt etwa 1 μm.

Die so beschichtete Folie wird anschließend in drei gleich große Teilstücke zerschnitten. Die einzelnen Stücke werden 5 Sekunden lang

das 1. Teilstück in eine 5 %ige Lösung von Pyrrol in Cyclohexan (Folie A),  
das 2 Teilstück in eine 5 %ige Lösung von 3,4-Ethylendioxythiophen in Cyclohexan (Folie B) und  
das 3. Teilstück in eine 5 %ige Lösung von 3,4-Propylen-1,2-dioxy-thiophen (Folie C) getaucht.

5 Die drei Folienproben A, B und C werden bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend in fließendem Wasser gewaschen, bis im Waschwasser praktisch keine Eisen-III-ionen mehr nachweisbar sind.

10 Anschließend werden die Folienstücke A, B und C bei 90 bis 100 °C in einer gesättigten Wasserdampf-  
atmosphäre gealtert und ihr Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Die für die einzelnen Folienstücke erhaltenen Meßwerte sind im Diagramm in Figur 1 aufgetragen. Aus den für die einzelnen Folienproben erhaltenen Kurven ist die hohe Hydrolysebeständigkeit der Antistatikbeschichtungen erkennbar, die mit den erfundungsgemäßen Polythiophenen erhalten wurden. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, daß sich der Oberflächenwiderstand der mit den erfundungsgemäßen Polythiophenen ausgerütteten Makrolonfolie praktisch nicht ändert, während der Oberflächenwiderstand der mit Polypyrrrol ausgerütteten Makrolonfolie schon nach kurzer Zeit stark ansteigt.

15 In einem andern Versuch wurde je ein Streifen der Folie A und der Folie B (Maße der Streifen: 2 cm x 5 cm) mit Kontakten aus Leitsilber versehen (Abstand der beiden Kontakte voneinander: 4 cm).

20 Die beiden mit den Kontakten versehenen Streifen der Folien A und B wurden jeder für sich in ein mit 1N wäßriger HCl gefülltes Becherglas getaucht. Anschließend wurde durch Zugabe von wäßriger NaOH der pH-Wert der wäßrigen HCl-Lösungen gleichmäßig gesteigert und gleichzeitig der elektrisch Widerstand der Folienstreifen bei den verschiedenen pH-Werten bestimmt. Die Messungen ergaben, daß der elektrische Widerstand der Folie B über den pH-Wert Bereich von 1 bis 10 annähernd konstant bleibt, der Widerstand erhöht sich nur von  $12,5 \times 10^2 \Omega$  bei pH 1 auf  $17,5 \times 10^2 \Omega$  bei pH 10, während der Widerstand der Folie A stark ansteigt, nämlich von  $4 \times 10^5 \Omega$  bei pH 1 auf  $5,5 \times 10^6 \Omega$  bei pH 10.

25

#### Beispiel 9

30 Die in den nachfolgenden Beispielen für die Polythiophene angegebenen elektrischen Leitfähigkeiten wurden, sofern nichts anderes angegeben ist, an Pulverpreßlingen nach der 4-Elektrodenmethode bestimmt.

35 Für die elektrochemische Oxidation der Alkylen-dioxythiophene wurde eine mit zwei Platin-Elektroden versehene Elektrolysezelle verwendet; Fläche der einzelnen Platin-Elektroden:  $2 \times 8 \text{ cm}^2$ ; Elektrodenabstand: 1 cm.

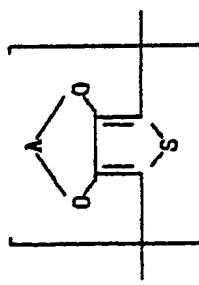
40 Diese Elektrolysezelle wird mit der Lösung von 284 mg (2 mmol) 3,4-(Ethylen-1,2-dioxy)-thiophen und 1,71 g (5 mmol) Tetrabutylammonium-perchlorat in 100 ml Acetonitril beschickt. Es wird 4 Stunden bei Raumtemperatur bei einer konstanten Stromstärke von 1,5 mA elektrolysiert (Stromdichte: 0,094 mA/cm<sup>2</sup>). Es stellt sich eine Spannung von 3,15 V ein. Das gebildete Polythiophen scheidet sich als blauschwarzer Belag an der Anode ab. Nach beendeter Elektrolyse wird der Belag mit Acetonitril gewaschen und bei 50 °C im Hochvakuum getrocknet.

45 Nach dem mechanischen Abtrennen des Belages von der Anode werden 46 mg Poly-3,4-(ethylen-1,2-dioxy)-thiophen-perchlorat mit einer elektrischen Leitfähigkeit von etwa 200 S/cm erhalten.

50 Bei gleicher Arbeitsweise wurden in der vorstehend beschriebenen Elektrolysezelle die Lösungen (2 mmol Thiophen + 5 mmol Elektrolyt in 100 ml Acetonitril) der in der folgenden Tabelle angegebenen Thiophene und Elektrolyte bei einer konstanten Stromstärke von 1,5 mA und einer Stromdichte von 0,094 mA/cm<sup>2</sup> bei den in der Tabelle angegebenen Temperaturen elektrolysiert. Die Aufarbeitung der bei der Elektrolyse erhaltenen blauschwarzen Polythiophen-Beläge erfolgte wie vorstehend beschrieben. In der nachstehenden Tabelle sind die sich bei der Elektrolyse einstellenden Spannungen, die Elektrolysedauer, die Ausbeuten an Polythiophenen und die elektrischen Leitfähigkeiten der erhaltenen Polythiophene zusammengestellt.

55

55

Tabelle 1

Bei- spiel	A	Kation	Anion	Elektrolyt	sich ein- stellende Spannung [V]	Elektro- lyse Tem- peratur [°C]	Elek- trolyse Dauer [h]
10	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup>	C10 <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	RT	3,45	24	
11	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup>	PF <sub>6</sub> <sup>⊖</sup>	RT	3,36	4	
12	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup>	BF <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	RT	3,36	4	
13	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	H <sup>⊕</sup>	CH <sub>3</sub> -cyclohexyl-SO <sub>3</sub> <sup>⊖</sup>	RT	1,3	4	
14	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	Na <sup>⊕</sup>	BF <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	RT	1,89	60	
15	-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup>	PF <sub>6</sub> <sup>⊖</sup>	RT	2,6	24	
16	-CH <sub>2</sub> -CH(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> )-	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup>	C10 <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	RT	2,55	24	
17	-CH <sub>2</sub> -CH(C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> )-	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup>	C10 <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	RT	3,06	24	
18	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup>	C10 <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	-20	3,19	18	
19	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup>	C10 <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	0	3,27	24	
20	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup>	C10 <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	-40	3,17	24	

Beispiel 21

Eine mit einer Platinelektrode (Elektrodenfläche: 4 x 4 cm<sup>2</sup>) und einer Kohlefilzelektrode SPC 7016 (0,05 kg/m<sup>2</sup> der Fa. Sigri) gleicher Fläche (Elektrodenabstand: 2 cm) ausgerüstete Elektrolysezelle wird mit der Lösung von 5,68 g (40 mmol) 3,4-(Ethylen-1,2-dioxy)thiophen und 4,34 g (20 mmol) Tetraethylammonium-tetrafluoroborat in 250 ml Acetonitril beschickt. Die Kohlefilzelektrode ist als Anode geschaltet. Es wird 2 Stunden bei einer konstanten Stromdichte von 5 mA/cm<sup>2</sup> elektrolysiert. Der sich auf der Anode abscheiden-de blauschwarze Belag wird nach Beendigung der Elektrolyse mit Acetonitril gewaschen und bei 50 °C im Hochvakuum getrocknet.

Durch vorsichtiges mechanisches Abtrennen des aufgewachsenen Belags werden 66 mg Poly-3,4-(ethylen-1,2-dioxy)-thiophen-tetrafluoroborat mit einer Leitfähigkeit von 31 S/cm erhalten.

55

Beispiel 22

Eine Elektrolysezelle, die mit zwei Platinelektroden (Fläche der einzelnen Elektroden: 2 x 8 cm<sup>2</sup>;

Elektrodenabstand: 1 cm) ausgerüstet ist, wird mit der Lösung von 284 mg (2 mmol) 3,4-(Ethylen-1,2-dioxy)-thiophen und 1,71 g (5 mmol) Tetrabutylammonium-perchlorat in 100 ml Acetonitril gefüllt. Die als Anode geschaltete Platin-Elektrode ist mit einem 0,06 mm starken Polyvinylchlorid-Film beschichtet.

Es wird 24 Stunden bei einer Temperatur von 20 °C und einer konstanten Stromstärke von 1,5 mA

5 (Stromdichte: 0,094 mA/cm<sup>2</sup>) elektrolysiert; dabei stellt sich eine Spannung von 2,1 V ein.

Der sich bei der Elektrolyse an der Anode bildende blaue transparente Film wird nach dem Trocknen bei 50 °C im Hochvakuum von der Elektrode abgezogen.

Eine Querschnittsaufnahme dieses Filmes zeigt, daß sich im Polyvinylchlorid-Film auf der der Elektrode zugewandten Seite eine 0,002 mm starke Schicht aus Poly-3,4-(ethylen-1,2-dioxy)-thiophen-perchlorat

10 gebildet hat. Die Leitfähigkeit dieser Schicht beträgt 200 S/cm (bestimmt nach der 4-Elektrodenmethode an der der Elektrode zugewandten Filmseite).

### Beispiel 23

15

(Cyclovoltametrische Bestimmung des Aufnahme- und Abgabe-Vermögens für elektrische Ladungen (Auf- und Entladbarkeit) der Poly-3,4-(ethylen-1,2-dioxy)-thiophen-filme)

20 Für die Bestimmung wurde ein durch elektrochemische Oxidation von 3,4-(Ethylen-1,2-dioxy)-thiophen galvanostatisch unter Anwendung einer Stromdichte von 0,5 mA/cm<sup>2</sup> hergestellter Film aus Poly-3,4-(ethylen-1,2-dioxy)-thiophen-hexafluorophosphat verwendet; die mit diesem Film beschichtete Elektrode befand sich in einer 0,1-molaren Lösung von Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat in Propylenkarbonat.

Bei der cyclovoltametrischen Messung zeigte der Polymer-Film bei einer Vorschubgeschwindigkeit von

25 10 mV/s einen Oxidationspeak bei +0,120 V und einen Reduktionspeak bei -0,457 V (gegen Ag/AgCl). Die cyclovoltametrische Messung ergab, daß sich der Polymerfilm im Bereich zwischen -1,28 V und +1,42 V (gegen Ag/AgCl) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,5 mV/s mit einem Ladungsverlust von nur etwa 0,01 % pro Zyklus reversibel be- und entladen (cyclisieren) läßt. Der Beladungsgrad beträgt 33 Mol-%, die Beladekapazität 62 Ah/kg bezogen auf das neutrale Polymere. Die sehr niedrige Selbstentladungsrate des

30 Films zeigt an, daß dieser im geladenen Zustand nicht durch Überoxidationseffekte oder durch zusätzliche Nebenreaktionen verändert wird. In dem in Fig. 2 dargestellten Diagramm ist die Beladekapazität des Polymerfilms in Abhängigkeit von der Zahl der Auf- und Entladungen (Cyclen) aufgetragen. Aus der Lage der Meßpunkte im Diagramm geht hervor, daß sich die Beladekapazität nach 15 Cyclen praktisch nicht verändert hat.

35 Bei Polypyrrolfilmen, die unter gleichen Bedingungen hergestellt und cyclisiert wurden, erreicht man prinzipiell einen ähnlichen Beladungsgrad (30 Mol-%) wie beim Poly-3,4-(ethylen-1,2-dioxy)-thiophen. Allerdings sind die Ladungsverluste beim Beladen und Entladen zwischen -1,28 V und 1,42 V erheblich und betragen pro Cyclus 5 %.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde statt der 0,1-molaren Lösung von Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat in Propylenkarbonat eine 0,1-molare Lösung von Lithiumperchlorat in Wasser als Elektrolyt verwendet.

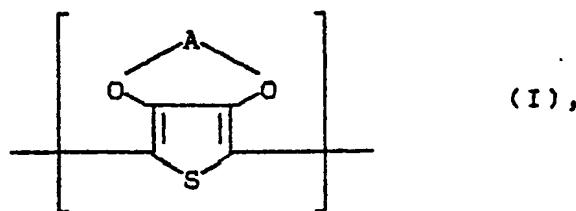
40 Der Polymer-Film ließ sich in diesem Elektrolyten mit gleichem Erfolg auf- und entladen. Der Entladestrom nahm zwar nach den ersten Cyclen etwas ab, erreichte aber nach etwa 30 Cyclen einen konstanten Wert. Ein vergleichbarer Polypyrrolfilm konnte unter den gleichen Bedingungen nur zweimal cyclisiert werden.

45 In einer dritten Versuchsreihe wurde ein durch elektrochemische Oxidation von 3,4-(Ethylen-1,2-dioxy)-thiophen potentiostatisch bei +1,6 V (gegen Ag/AgCl) bei einer durchschnittlichen Stromdichte von 0,5 mA/cm<sup>2</sup> hergestellter Film aus Poly-3,4-(ethylen-1,2-dioxy)-thiophen-hexafluorophosphat verwendet. Die mit dem Film beschichtete Pt-Elektrode befand sich in einer 0,1 molaren Lösung von Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat in Methylenchlorid. Die Auf- und Entladung des Films wurde cyclovoltammetrisch zwischen -1,10 V und +1,70 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 2 mV/s bestimmt. Es wurde ein Beladungsgrad von 41 Mol-% erhalten. Dies entspricht einer Beladungskapazität von 77 Ah/kg. Die Ladungsverluste pro Cyclus betragen 0,06 %. Die höhere Beladungskapazität ist nur mit einer geringfügigen Steigerung der Verlustrate verbunden. Bei Polypyrrolfilmen, die unter gleichen Bedingungen beladen und entladen wurden, ergab sich für jeden Cyclus ein Ladungsverlust von 15 %.

## Ansprüche

## 1. Polythiophene, die Struktureinheiten der Formel

5



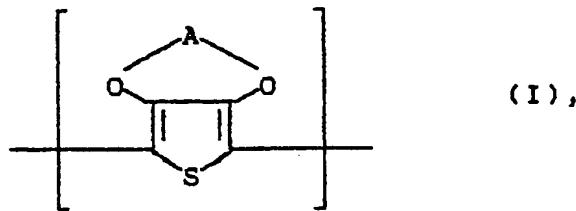
10

(I),

15

enthalten, in der  
 A einen gegebenenfalls substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-Rest bedeutet.  
 2. Polythiophene gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A einen gegebenenfalls durch Alkylgruppen substituierten Methylen- oder einen gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl- oder Phenylgruppen substituierten Ethylen-1,2-Rest oder einen Cyclohexylen-1,2-Rest bedeutet.  
 3. Polythiophene gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A einen Methylen-, Ethylen-1,2- oder Propylen-1,2-Rest bedeutet.  
 4. Verfahren zur Herstellung von Polythiophenen, enthaltend Struktureinheiten der Formel

25



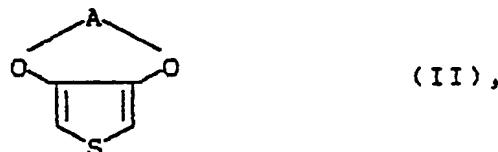
30

(I),

in der  
 A einen gegebenenfalls substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-Rest bedeutet,  
 dadurch gekennzeichnet, daß man 3,4-disubstituierte thiophene der Formel

35

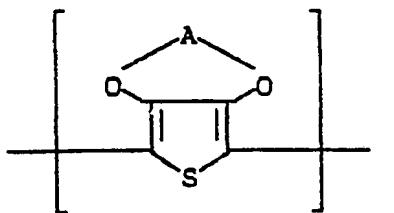
40



45

in der  
 A die unter Formel (I) angegebene Bedeutung hat,  
 mit für die oxidative Polymerisation von Pyrrol geeigneten Oxidationsmitteln oder elektrochemisch in einem unter den angewandten Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmittel polymerisiert.  
 5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß A einen gegebenenfalls durch Alkylgruppen substituierten Methylen- oder einen gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl- oder Phenylgruppen substituierten Ethylen-1,2-Rest oder einen Cyclohexylen-1,2-Rest bedeutet.  
 6. Verwendung der Polythiophene gemäß einem der Ansprüche 1, 2 oder 3 zur antistatischen Ausrüstung von den elektrischen Strom nicht oder nur schlecht leitenden Substraten und als Elektrodenmaterial für wiederaufladbare Batterien.  
 7. Verfahren zur antistatischen Ausrüstung von den elektrischen Strom nicht oder nur schlecht leitenden Substraten, insbesondere von Kunststoff-Formteilen, durch Aufbringen einer Schicht aus elektrisch-leitfähigen organischen Polymeren auf die Oberfläche der Substrate, dadurch gekennzeichnet, daß man auf der Oberfläche der Substrate durch oxydative Polymerisation eine Schicht aus Polythiophenen erzeugt, die aus Struktureinheiten der Formel

5



(I),

10 aufgebaut sind, in der

A einen gegebenenfalls substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-Rest bedeutet.8. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß A einen gegebenenfalls durch Alkylgruppen substituierten Methylen- oder einen gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl- oder Phenylgruppen substituierten Ethylen-1,2-Rest oder einen Cyclohexylen-1,2-Rest bedeutet.

15 9. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß A einen Methylen-, Ethylen-1,2- oder Propylen-1,2-Rest bedeutet.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Oxydationsmittel Alkali- und Ammoniumpersulfate oder Eisen-III-salze organischer Säuren oder organischer

20 Reste aufweisender anorganischer Säuren verwendet und diese Oxydationsmittel zusammen mit den 3,4-(Alkylen-1,2-dioxy)-thiophenen der in Anspruch 3 angegebenen Formel (II) aus einer Lösung oder Druckpresse auf das antistatische auszurüstende Substrat aufbringt.

25

30

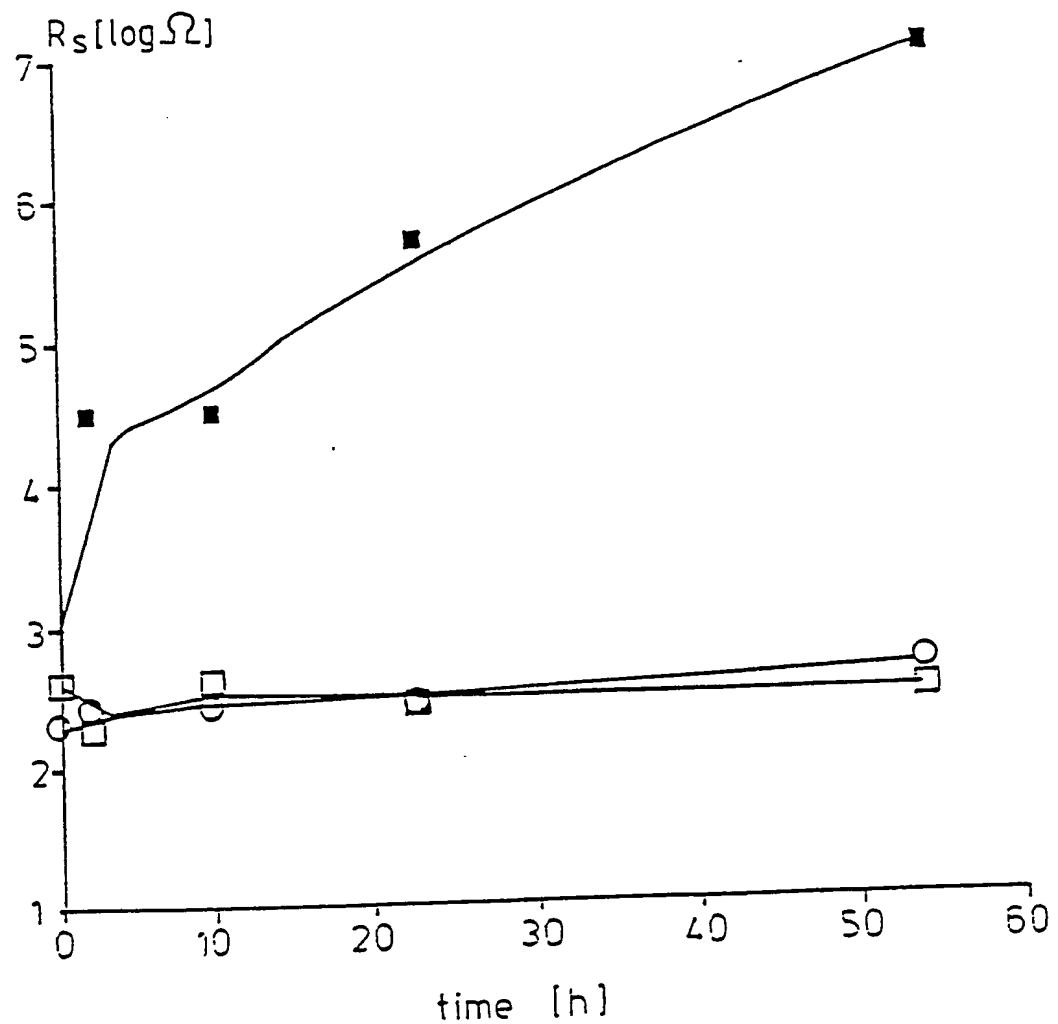
35

40

45

50

55



A = ■  
B = ○  
C = □

FIG. 1

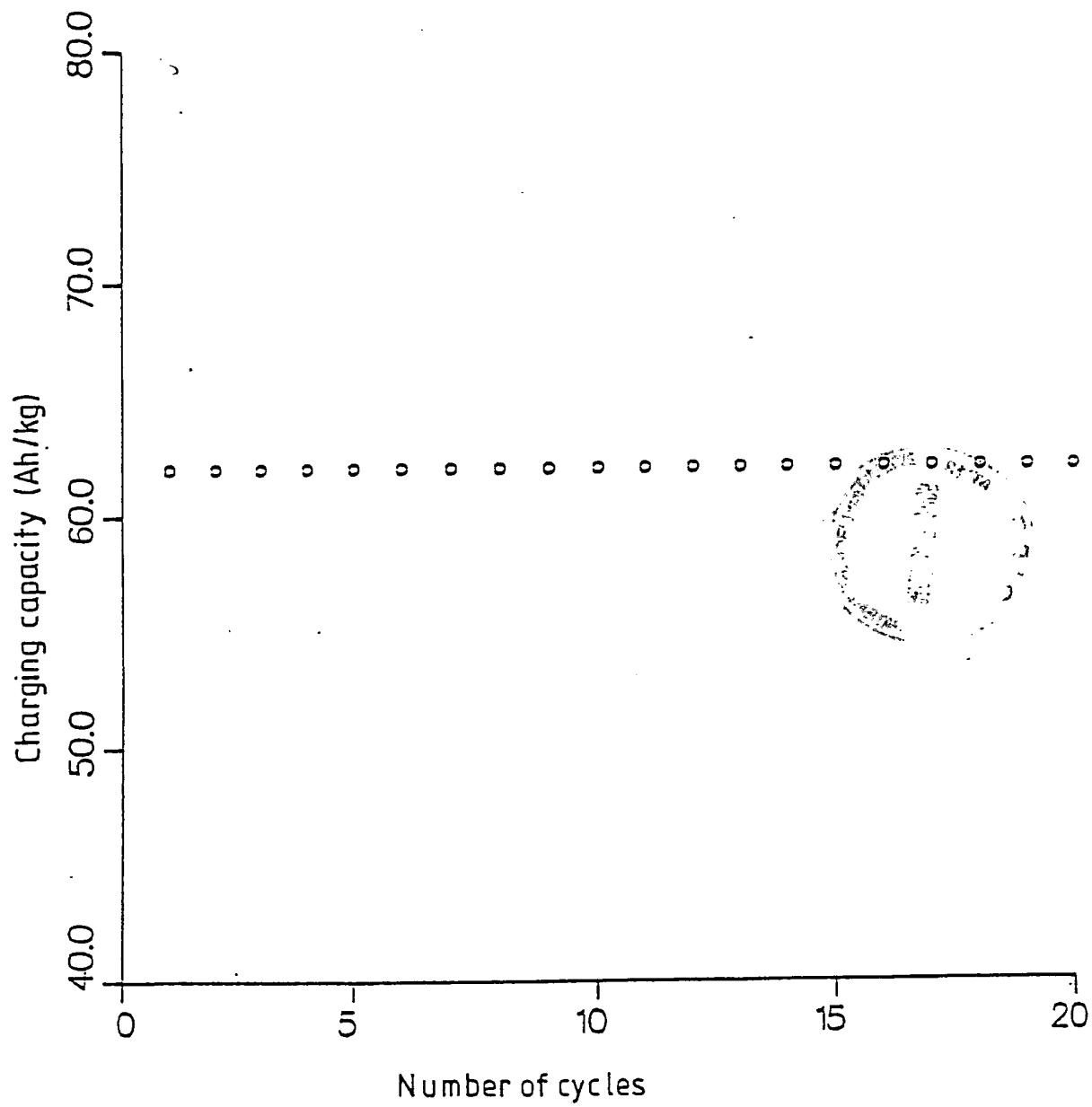


FIG.2